

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Masaru Watanabe, et al.

: Art Unit:

Serial No.: To Be Assigned

: Examiner:

Filed: Herewith

For: METHOD OF PRODUCING ELECTRODES
FOR BATTERY

Handwritten notes and signatures:
#5
CA
5/28/02

CLAIM TO RIGHT OF PRIORITYAssistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231
S I R :

Pursuant to 35 U.S.C. 119, Applicants' claim to the benefit of filing of prior Japanese Patent Application No. 2000-338668 filed November 7, 2000 is hereby confirmed.

A certified copy of the above-referenced application is enclosed.

Respectfully submitted,


Allan Ratner, Reg. No. 19,717
Attorney for Applicants

AR/ebf

Enclosure: (1) certified priority document

Dated: November 7, 2001

Suite 301, One Westlakes, Berwyn

P.O. Box 980

Valley Forge, PA 19482

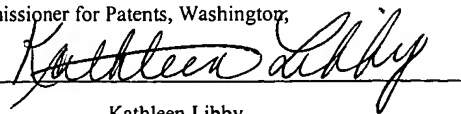
(610) 407-0700

The Assistant Commissioner for Patents is hereby authorized to charge payment to Deposit Account No. 18-0350 of any fees associated with this communication.

EXPRESS MAIL Mailing Label Number: EL 743541886US

Date of Deposit: November 7, 2001

I hereby certify that this paper and fee are being deposited, under 37 C.F.R. § 1.10 and with sufficient postage, using the "Express Mail Post Office to Addressee" service of the United States Postal Service on the date indicated above and that the deposit is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.



Kathleen Libby

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

1c972 U.S.
10/00894
11/07/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-338668

出 願 人

Applicant(s):

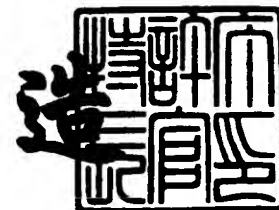
松下電器産業株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2001年 8月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3075464

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 2022020388

【提出日】 平成12年11月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/04

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 渡辺 勝

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 上山 康博

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 上木原 伸幸

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 竹内 一郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100097445

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池電極の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電池の電極に使用される集電体において、電解ニッケル箔からなる集電体の両面にダイを用いて活物質層を塗布形成した後、乾燥することを特徴とする電池電極の製造方法。

【請求項 2】 集電体の厚みは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の電池電極の製造方法。

【請求項 3】 集電体の厚みは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の電池電極の製造方法。

【請求項 4】 電解ニッケル箔は、エンボス形状、金網状、ラスメタル状、多孔性箔、パンチングメタル状であることを特徴とする請求項 1 記載の電池電極の製造方法。

【請求項 5】 ダイを用いて集電体に活物質を塗布形成して電池電極を製造する方法であって、ダイの内部及びダイの先端と前記集電体との間で流動する活物質塗料に対するせん断速度を $500 (1/\text{sec})$ 以下として、前記活物質塗料を前記集電体に塗布することを特徴とする電池電極の製造方法。

【請求項 6】 ダイ先端と集電体との間の活物質塗料の圧力が 1MPa 以下であることを特徴とする請求項 1 または 5 記載の電池電極の製造方法。

【請求項 7】 活物質塗料は、せん断速度 $1 (1/\text{sec})$ のときの粘度 η_1 が $1 \sim 100 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ の範囲、せん断速度 $100 (1/\text{sec})$ のときの粘度 η_2 が $1 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ 以下の範囲なるものを用いることを特徴とする請求項 1 または 5 記載の電池電極の製造方法。

【請求項 8】 集電体の両面にダイで同時に活物質層を塗布形成することを特徴とする請求項 1 または 5 記載の電池電極の製造方法。

【請求項 9】 集電体の表面と裏面の活物質層の厚みの差を $\pm 30\%$ 以内としたことを特徴とする請求項 1 または 5 記載の電池電極の製造方法。

【請求項 10】 集電体の表面と裏面の活物質層の厚みの差を $\pm 10\%$ 以内としたことを特徴とする請求項 1 または 5 記載の電池電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はニッケル水素電池などの電池に使用される電極の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ニッケル水素電池の電極の製造方法として、正極は水酸化ニッケル粉末とバインダー、溶媒を主とした塗料を、三次元的な連通孔を有する金属多孔体からなる集電体、発泡メタルに充填、乾燥した後、加圧圧縮するものが一般的に知られている。塗料を金属多孔体へ充填する方法としては、例えば、特公平7-73049号公報に示されているような方法がある。

【0003】

また、負極は水素吸蔵合金とバインダー、溶媒を主とした塗料を、厚みとして約60 μ mの少なくとも最表面にニッケルを含んだパンチングメタルからなる集電体の両面に塗布形成、乾燥した後、加圧圧縮するものが一般的に知られている。塗料をパンチングメタルに塗布及び乾燥する方法は、例えば、特開平9-63576号公報に示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

近年、携帯電話や、携帯性に優れたノートパソコンは、その利便性から急速に普及しており、これらに用いられる電池は上記機器の長時間使用を可能にさせるべく、ますます高容量化が望まれている。しかしながら、前記集電体では極板に占める集電体の割合が多く、活物質を増やすには限界があり、高容量化の妨げとなっていた。従って、集電体を薄い箔にすることによって集電体の占める割合を小さくすればよい訳であるが、箔の厚みを単純に薄くすると上述した塗料の塗布方法では塗布時のせん断応力で箔にダメージを与え、塗布工程中で集電体が切断するという生産上致命的な課題や、箔が変形することで平坦な極板が得られず、電池として構成できないといった課題が発生していた。

【 0 0 0 5 】

本発明は、上記課題に鑑みて、薄い箔からなる集電体に活物質塗料を生産性よく塗布形成し、電池容量の向上が可能な電池電極の製造方法を提供することを目的としたものである。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、電池の電極に使用される集電体において、電解ニッケル箔からなる集電体の両面にダイを用いて活物質層を塗布形成した後、乾燥することを特徴とする電池電極の製造方法である。

【 0 0 0 7 】

集電体の厚みは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲、さらに望ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

上述した電解ニッケル箔は、エンボス形状、金網状、ラスメタル状、多孔性箔、パンチングメタル状であることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、ダイを用いて集電体に活物質を塗布形成して電池電極を製造する方法であって、ダイの内部及びダイの先端と前記集電体との間で流動する活物質塗料に対するせん断速度を $500 (1/\text{sec})$ 以下として、前記活物質塗料を前記集電体に塗布することを特徴とする電池電極の製造方法である。

【 0 0 1 0 】

本発明において、ダイ先端と集電体との間の活物質塗料の圧力は 1MPa （メガパスカル）以下であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

また、活物質塗料は、せん断速度 $1 (1/\text{sec})$ のときの粘度 η_1 が $1 \sim 100 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ の範囲、せん断速度 $100 (1/\text{sec})$ のときの粘度 η_2 が $1 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ 以下の範囲であるものを用いることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明は、集電体の両面にダイで同時に活物質層を塗布形成することも可能で

ある。

【 0 0 1 3 】

集電体の表面と裏面の活物質層の厚みの差は± 3 0 %以内、さらに望ましくは± 1 0 %以内とすることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について説明する。

【 0 0 1 5 】

図 1 は、本発明の電池電極の製造方法に適用可能な塗布装置の実施形態に係る概略図である。

【 0 0 1 6 】

集電体 2 を、左右一対のダイ 3 の先端間に形成したギャップの略中央に通過させる。集電体 2 については後述する。ダイ 3 へはポンプ（図示せず）により所定の塗布厚みとなる量の活物質塗料 5（以下、塗料と略す）を供給する。塗料 5 は、まずマニホールド 3 0 1 内部に供給され、ここでダイ 3 の塗布幅方向に圧力が均一化されて、スリット 3 0 2 に流れ込み、ダイ 3 の先端（リップ）から押し出されて集電体 2 に幅方向で、両面に同時に且つ均一に塗布される。このとき、集電体 2 をギャップの略中央へ導くための集電体位置規制具 4 を、ダイ 3 に対してその上流側や、必要に応じて下流側へも設けても良い。位置規制具 4 はロールやバーで構成される。塗料 5 を塗布し、活物質層 1 を形成した後、乾燥、巻き取り工程に到り、さらに加圧圧縮処理して極板となる。

【 0 0 1 7 】

本実施の形態における第 1 の特徴は、集電体として電解ニッケル箔を用い、その厚みを 5 ～ 5 0 μ m の範囲、さらに好ましくは 1 0 ～ 3 0 μ m の範囲とすることである。さらに、電解ニッケル箔は、エンボス加工、金網状、ラスメタル状、多孔性箔、パンチングメタル状など、表と裏とを連続した孔を設けた構成として

【 0 0 1 8 】

集電体としての箔は圧延ニッケル箔と電解ニッケル箔とに大別できる。圧延ニ

ッケル箔に比べて電解ニッケル箔にすると、活物質層の乾燥時における熱の変形を大幅に抑制できる。この結果、極板の平坦性などの精度が向上し、これにより正極、負極、セパレータを巻回しやすくなり、電池の品質、歩留まりが格段に向上する。厚みとしては $50\mu\text{m}$ を越えると高容量化が困難となり、 $5\mu\text{m}$ よりも薄いと塗布工程などでの集電体走行に必要なテンションに耐えられず、切断などの大きな問題が生じる。したがって、本発明においては、 $5\sim 50\mu\text{m}$ の範囲とする。上記観点からさらに好ましくは、 $10\sim 30\mu\text{m}$ の範囲が望ましい。

【0019】

本発明において、電解ニッケル箔は、エンボス形状、金網状、ラスメタル状、多孔性箔、パンチングメタル状など、表と裏とを連続した孔を設けた構成としてゐる。集電体を電解ニッケル箔とすることで、箔の作成時に上記した形状（孔を有する形状）を設けることができるため、生産性と低コスト化に優れている。また、加工する場合にも加工変形が小さい。

【0020】

本実施の形態における第2の特徴は、集電体を金属箔とすることと、ダイの内部及びダイの先端と集電体との間を流動する活物質塗料に対するせん断速度が $500(1/\text{sec})$ 以下とすることである。ここで、せん断速度とは、ダイの先端と集電体との間隔を d 、集電体の移動速度を V としたとき、 V/d で定義されるものである。図2に本実施の形態で用いる塗料の粘度特性を示す。測定はレオメトリックス社製のレオメータRF-2を用い、測定ヘッドはコーン・プレートタイプにて行った。図2において、横軸は測定時間(sec)、縦軸は粘度(Pa·s)であり、せん断速度を $1(1/\text{sec})$ 、 $10(1/\text{sec})$ 、 $100(1/\text{sec})$ 、 $1000(1/\text{sec})$ にて、それぞれ30秒間の粘度変化を見た。図2においては、2度の測定を行った結果を示している。図2からも明らかなように、せん断速度 $1000(1/\text{sec})$ では、測定の度に値にばらつきが生じ、粘度が極めて不安定な値を示すことがわかった。本発明者らの検討によれば、水酸化ニッケルや水素吸蔵合金など比較的比重の高い粉体を主成分として、CMCやSBRなどのバインダー量が3%以下の極少量で、さらに固形分濃度で50%以上の塗料系において見られる現象であることを見出した。

【0021】

従来の発泡メタルへ塗料を充填する極板の製造方法では、発泡メタルの孔径が $50 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲のため、せん断速度は最大で $1000 (1/\text{s})$ になり、上記した粘度が不安定な領域になる。粘度の高い部分は孔詰まりを生じて不完全な充填しかできなくなる。この結果、発泡メタル内で塗料の充填が不均一となり、電池容量バラツキやサイクル寿命のバラツキなど電池特性上、致命的な問題となっていた。本発明においては、せん断速度 $500 (1/\text{s e c})$ 以下であれば、このような粘度が不安定とならず、従って金属箔へ均一な活物質層を塗布形成することができる。

【0022】

本発明の第3の特徴は、活物質塗料の粘度であり、せん断速度 $1 (1/\text{s e c})$ のときの粘度 η_1 が $1 \sim 100 (\text{P a} \cdot \text{s})$ の範囲、せん断速度 $100 (1/\text{s e c})$ のときの粘度 η_2 が $1 (\text{P a} \cdot \text{s})$ 以下の範囲としたことである。粘度 η_1 が $1 (\text{P a} \cdot \text{s})$ よりも小さいと、塗布直後の塗膜が乾燥するまでに流動して厚みが不均一となる。また、 $100 (\text{P a} \cdot \text{s})$ よりも大きいと、流動が悪くなり、さらに前記したせん断速度 $1000 (1/\text{s})$ での粘度不安定現象が顕著となることから好ましくない。また、せん断速度 $100 (1/\text{s e c})$ のときの粘度 η_2 が $1 (\text{P a} \cdot \text{s})$ よりも大きいと、ダイで塗料を塗布するときの集電体とダイ先端との隙間における塗料の圧力が 1MP a よりも高く成りすぎて塗布不可能となる。本発明者らの検討では、隙間における圧力と、粘度の不安定現象とも密接に関わっていることが判明した。隙間圧力が 1MP a 以内、さらに好ましくは 0.5MP a 以内であれば、粘度不安定現象は発生しない。この現象はおそらく高い圧力によって粉体と溶媒との分離によるものと推定される。

【0023】

本発明の第4の特徴は、集電体の表と裏の活物質層の厚みの差が $\pm 30\%$ 以内、さらに好ましくは $\pm 10\%$ 以内としたことである。図1に示すように、集電体2の両側に配置したダイ3で両面同時に活物質層を塗布形成するとき、上述した塗料の粘度範囲とすることで、両側のダイ3と集電体2との隙間の塗料の圧力を均等にでき、その結果、二つのダイの間の中央に集電体を走行させることができ

、上述した厚み差にて実現しうる。このような厚み差とすれば、乾燥工程で集電体の表裏における塗膜の収縮差が小さくなるため、平坦な極板を製造することが可能となった。さらに加圧圧縮行程での極板の平坦性も向上させることができた。従来の製造方法では平坦性は $\pm 3 \text{ mm}$ 以内であったものが、本発明によれば $\pm 1 \text{ mm}$ 以内と格段に向上でき、電池の容量やサイクル特性向上を可能とした。また、上記した厚み差とすることにより、極板の湾曲度は、曲率半径が 1000 m 以内に抑えることができる。これにより、極板の捲回がしやすくなり、電池の品質を向上できる。

【0024】

【実施例】

本実施の具体例を説明する。厚さ $25 \mu\text{m}$ 、幅 500 mm の電解ニッケル箔に孔加工を施したものを集電体として、所定のスリットギャップを持つ2つのダイを対向させた塗布ヘッドで、集電体の両面に同時に活物質層を塗布形成した。

【0025】

負極用塗料は、水素吸蔵合金、SBR、CMC及び水を混練したもので、混練条件とCMC及び水の分量の設定で、せん断速度 $1 (1/\text{sec})$ での粘度 η_1 は $50 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ 、せん断速度 $100 (1/\text{sec})$ での粘度 η_2 は $0.5 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ とした。比較例として、本発明の粘度の範囲外の塗料として、せん断速度 $1 (1/\text{sec})$ での粘度 η_1 は $0.5 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ 、せん断速度 $100 (1/\text{sec})$ での粘度 η_2 は $0.5 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ とした。

【0026】

正極用塗料は、水酸化ニッケル、導電剤、フッ素系樹脂、CMC及び水を混練したもので、混練条件とCMC及び水の分量の設定で、せん断速度 $1 (1/\text{sec})$ での粘度 η_1 は $30 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ 、せん断速度 $100 (1/\text{sec})$ での粘度 η_2 は $0.7 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ とした。比較例として、本発明の粘度の範囲外の塗料として、せん断速度 $1 (1/\text{sec})$ での粘度 η_1 は $0.8 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ 、粘度 η_2 は $0.7 (\text{Pa} \cdot \text{s})$ としたものも作成した。

【0027】

これにより得られた極板を所定の加圧圧縮し、所定幅に裁断し、ニッケル水素

電池を作成した。得られた電池に対して、以下の評価を行い、本発明の効果を確認した。

【 0 0 2 8 】

(1) 塗布の均一性及び塗布後の塗膜の垂れ

マイクロメータによる集電体の表裏の厚み差と塗布後の目視観察により塗膜の垂れを確認した。塗料の粘度が本発明の範囲である上記実施例では、厚み差は±1.8%の範囲となり、比較例では±5.6%の範囲であった。また、塗膜の垂れは、本実施例では全くなく良好であったが、比較例では垂れが生じ、塗膜の平坦性は著しく損なわれた。

【 0 0 2 9 】

(2) 極板の平坦性と電池特性

本実施例で得られた極板の平坦性は±0.5mmの範囲であったが、比較例で得られた極板の平坦性は±3.5mmもあった。さらに電池の容量バラツキを比較すると、本実施例による電池は±2%以内であったが、比較例では±1.3%もあり、本実施例は製品品質を格段に向上させることが確認できた。

【 0 0 3 0 】

なお、以上の効果は上記実施例に限ることなく、特許請求の範囲に記載した本発明の範囲であれば、同等の効果が得られた。以上、本実施例によれば、電解ニッケル箔からなる集電体に生産性よく均一に塗料を塗布でき、極板の平坦性の向上と、放電容量の向上とバラツキ抑制、サイクル特性の向上が図れる。

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】

以上述べたところから明らかなように、本発明によれば、電解ニッケル箔からなる集電体に生産性よく均一に塗料を塗布でき、極板の平坦性の向上、放電容量の向上とバラツキ抑制、サイクル特性の向上等が図れ、その効果は大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明を適用しうる塗布装置の実施形態に係る構成図

【図 2】

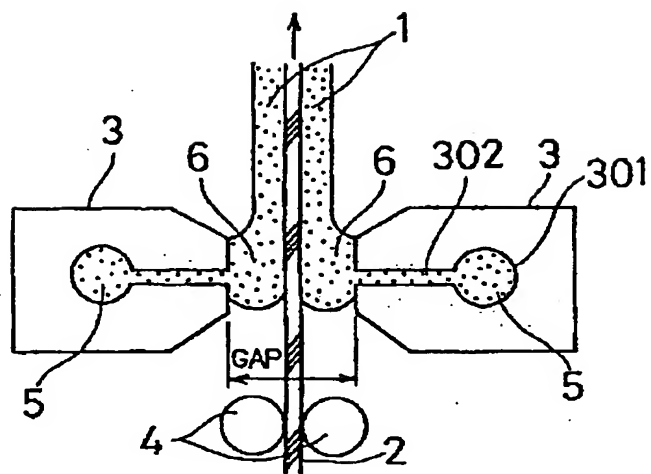
本発明の実施の形態における塗料の粘度特性を示す図

【符号の説明】

- 1 活物質層
- 2 集電体
- 3 ダイ
- 4 位置規制具
- 5 塗料
- 6 液溜まり
- 3 0 1 マニホールド
- 3 0 2 スリット

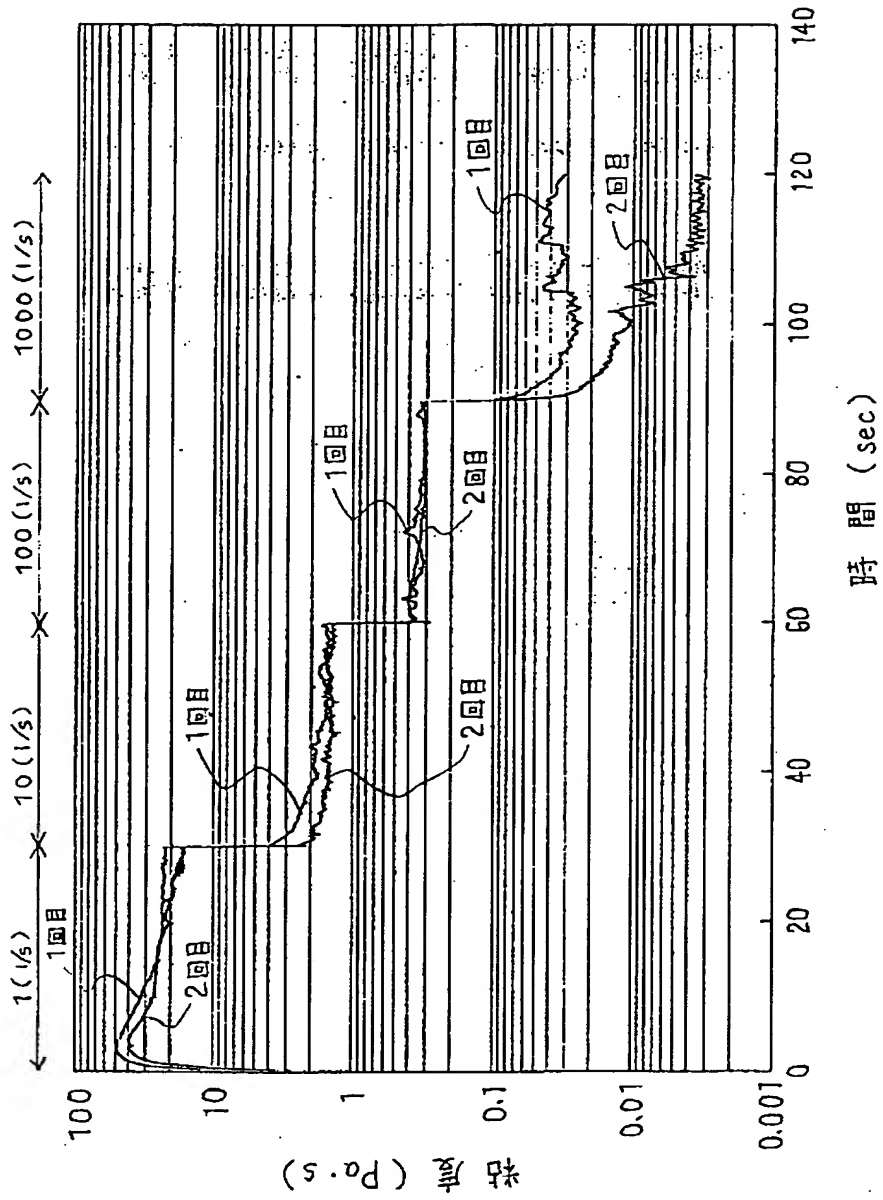
【書類名】 図面

【図 1】



- 1 活物質層
- 2 集電体
- 3 ダイ
- 301 マニホールド
- 302 スリット
- 4 位置規制具
- 5 塗料
- 6 液溜まり

【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属箔からなる集電体に生産性よく塗料を塗布でき、サイクル特性の向上、電池容量の向上が可能な電池電極の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 電解ニッケル箔からなる集電体 2 の両面にダイ 3 で活物質層 1 を塗布形成した後、乾燥することを特徴とする電池電極の製造方法であって、ダイ 3 の内部及びダイの先端と集電体 2 との間で流動する塗料に対するせん断速度が 5 0 0 (1 / s) 以下であることを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名 松下電器産業株式会社